

RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP7188475
Publication date: 1995-07-25
Inventor(s): KOKUSHO TOKIKO; others: 02
Applicant(s):: SANYO CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP7188475
Application Number: JP19940292440 19941031
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/02 ; C08L23/26 ; C08L59/00 ; C08L77/12
EC Classification:
Equivalents: JP2631965B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a resin composition having permanent antistatic properties by mixing a polyolefin resin with a relatively small amount of a polyether ester amide, a polyester or a polyacetal resin and a specified modified low- molecular-weight polyolefin.

CONSTITUTION: This composition is prepared by kneading 55-95wt.% polyolefin resin (A), 3-40wt.% polyether ester, amide (B), 1-20wt.% polyester or polyacetal resin (C), and 0.2-20wt.% modified low-molecular-weight polyolefin (D). Component D has a number-average molecular weight of 800-25000 and an acid value or a hydroxyl value of 5-150 or is a modified low-molecular-weight polyolefin prepared by esterifying the former with a polyoxyalkylene compound and having a number-average molecular weight of 1000-28000. Component B is derived from a polyamide having carboxyl groups at both ends, a bisphenol, etc. Component C is desirably polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate or a polyacetal. This composition can give a molding having excellent permanent antistatic properties and mechanical strengths.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188475

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L C V			
	L C R			
	L C T			
23/26	L C G			
59/00	L M P			

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-292440	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成6年(1994)10月31日	(72) 発明者	国生 時子 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-301031	(72) 発明者	上田 安宏 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)11月5日	(72) 発明者	千田 英一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 ポリオレフィン系樹脂、ポリエーテルエステルアミド、ポリエステル系樹脂および／またはポリアセタール樹脂および変性低分子量ポリオレフィンからなる永久帯電防止性と機械的強度に優れたポリオレフィン系樹脂組成物。

【効果】 ポリオレフィン系樹脂の成形材料として、優れた永久帯電防止性、機械的特性および成形性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂(A) 55～95重量%、ポリエーテルエステルアミド(B) 3～40重量%、ポリエステル系樹脂および/またはポリアセタール樹脂(C) 1～20重量%、および下記(D1)～(D3)から選ばれる一種以上の変性低分子量ポリオレフィン(D) 0.2～20重量%からなる樹脂組成物。

(D1) ; 数平均分子量800～25,000であり、酸価5～150の変性低分子量ポリオレフィン。

(D2) ; 数平均分子量800～25,000であり、水酸基価5～150の変性低分子量ポリオレフィン。

(D3) ; (D1)の一部または全部がポリオキシアルキレン化合物でエステル化されている数平均分子量1,000～28,000の変性低分子量ポリオレフィン。

【請求項2】 (B)が、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200～5,000のポリアミド(b1)と、数平均分子量300～5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物(b2)とから誘導されるポリエーテルエステルアミドである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (C)が、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリアセタール樹脂から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 少量のポリオレフィン系樹脂(A)、ポリエーテルエステルアミド(B)、ポリエステル系樹脂および/またはポリアセタール樹脂(C)ならびに変性低分子量ポリオレフィン(D)、または、ポリエーテルエステルアミド(B)、ポリエステル系樹脂および/またはポリアセタール樹脂(C)ならびに変性低分子量ポリオレフィン(D)からなるマスターバッチを経由してなる請求項1～3のいずれか記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、永久帯電防止性と機械的強度に優れたポリオレフィン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリオレフィンに永久帯電防止性を付与する方法として、(1)ポリオレフィンにポリエーテルエステルアミドを添加する方法が提案されている(特公平4-5691号公報等)。しかしながら、この方法はポリオレフィンとポリエーテルエステルアミドとの相溶性が悪いために、相分離を起こし樹脂強度が低下する問題があった。さらに、ポリオレフィンが結晶性樹脂であるために、成形時、成形物表面が優先的にポリオレフィン相となり、ポリエーテルエステルアミドが表面に出にくいため、実質的な帯電防止性を付与するためには、多量のポリエーテルエステルアミドの添加を必要とし、その結果機械的強度や成形性等が低下する問題があ

った。これを改良するため、(2)ポリオレフィンとポリエーテルエステルアミドとの相溶性を良くする目的で、高分子量の変性ポリオレフィンを併用する方法が提案されている(特開平1-163234号公報、特開平3-290464号公報等)。しかしながら、この方法では相分離の問題は解消されているが、結晶性のポリオレフィン成型物表面にポリエーテルエステルアミドが出にくい問題は依然として解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このため、永久帯電防止性を有し、かつ機械的強度に優れたポリオレフィン系樹脂組成物が強く求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリオレフィン系樹脂とポリエーテルエステルアミドの混合物に、ポリエステル系樹脂および/またはポリアセタール樹脂と変性低分子量ポリオレフィンを添加することにより、ポリエーテルエステルアミドが表面に出易くなり少量のポリエーテルエステルアミドの添加で永久帯電防止性を有し、かつ相溶性も良いために機械的強度にも優れたポリオレフィン系樹脂組成物が得られることを見だし、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、ポリオレフィン系樹脂

(A) 55～95重量%、ポリエーテルエステルアミド(B) 3～40重量%、ポリエステル系樹脂および/またはポリアセタール樹脂(C) 1～20重量%および下記(D1)～(D3)から選ばれる一種以上の変性低分子量ポリオレフィン(D) 0.2～20重量%からなる樹脂組成物である。

(D1) ; 数平均分子量800～25,000であり、酸価5～150の変性低分子量ポリオレフィン。

(D2) ; 数平均分子量800～25,000であり、水酸基価5～150の変性低分子量ポリオレフィン。

(D3) ; (D1)の一部または全部がポリオキシアルキレン化合物でエステル化されている数平均分子量1,000～28,000の変性低分子量ポリオレフィン。

【0006】 本発明においてポリオレフィン系樹脂

(A)としては、プロピレンおよび/またはエチレンの(共)重合体、プロピレンおよび/またはエチレンと他の α -オレフィン一種以上との共重合体(ランダムまたはブロック)が挙げられる。他の α -オレフィンとしては、例えば1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられる。(A)のメルトフローレート(MFR)は通常0.5～150、好ましくは1～100である。メルトフローレートは、JIS K6758(ポリプロピレン系樹脂の場合; 温度230℃、荷重2.16kgf、ポリエチレン系樹脂の場合; 温度190℃、荷重2.16kgf)に準じて測定することができる。

3

(A)の結晶化度は通常25%以上、好ましくは30%以上である。結晶化度は、X線回折、赤外吸収スペクトル等の方法によって測定することができる。

【0007】本発明の樹脂組成物中の(A)の量は、通常55~95重量%、好ましくは、60~90重量%である。(A)の量が55重量%未満では機械的強度が劣り、95重量%を超えると帯電防止性が低下する。

【0008】本発明においてポリエーテルエステルアミド(B)としては、特願平4-152738号明細書および特公平4-5691号公報に記載のポリエーテルエステルアミドを挙げることができる。これらのうち好ましいものは、両末端にカルボキシル基を有する数平均分子量200~5,000のポリアミド(b1)と、数平均分子量300~5,000のビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物(b2)および/またはポリオキシアルキレングリコール(b3)から誘導されるポリエーテルエステルアミドであり、特に好ましいものは、(b1)と(b2)とから誘導されるポリエーテルエステルアミドである。

【0009】(B)を構成するポリアミド(b1)は、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸の重縮合体もしくは(3)ジカルボン酸とジアミンの重縮合体であり、(1)のラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。(2)のアミノカルボン酸としては、 ω -アミノカブロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノペルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。(3)のジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸等が挙げられ、またジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等が挙げられる。上記アミド形成性モノマーとして例示したものは二種以上併用してもよい。これらのうち好ましいものは、カプロラクタム、12-アミノドデカン酸およびアジピン酸-ヘキサメチレンジアミンであり、特に好ましいものはカプロラクタムである。

【0010】(b1)は、炭素数4~20のジカルボン酸成分を分子量調整剤として使用し、これの存在下に上記アミド形成性モノマーを常法により開環重合あるいは重縮合させることによって得られる。該炭素数4~20のジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；3-ス

4

ルホイソフタル酸ナトリウム、3-スルホイソフタル酸カリウム等の3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩；およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸アルカリ金属塩であり、特に好ましいものはアジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムである。

【0011】該(b1)の数平均分子量は通常200~5,000、好ましくは500~3,000である。数平均分子量が200未満ではポリエーテルエステルアミド自体の耐熱性が低下し、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0012】ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物(b2)のビスフェノール類としては、ビスフェノールA(4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン)、ビスフェノールF(4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン)、ビスフェノールS(4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブタンなどが挙げられ、これらのうち好ましいものはビスフェノールAである。また(b2)のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-もしくは1,4-ブチレンオキシドおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいものはエチレンオキシドである。

【0013】ポリオキシアルキレングリコール(b3)としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールおよびポリオキシブチレングリコールが挙げられ、これらのうち好ましいものはポリオキシエチレングリコールである。

【0014】上記(b2)および(b3)の数平均分子量は通常300~5,000、好ましくは1,000~3,000、更に好ましくは1,600~3,000である。数平均分子量が300未満では帯電防止性が不十分となり、5,000を超えると反応性が低下するためポリエーテルエステルアミド製造時に多大な時間を要する。

【0015】(B)を構成する(b2)および/または(b3)は、前記(b1)と、(b2)および/または(b3)の合計重量に基づいて通常20~80重量%の範囲で用いられる。(b2)および/または(b3)の量が20重量%未満では帯電防止性が劣り、80重量%を超えると耐熱性が低下する。

【0016】ポリエーテルエステルアミド(B)の製法としては、下記製法①または製法②が例示されるが、特に限定されるものではない。

製法①：アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸を反応させて(b1)を形成せしめ、これに(b2)および

／または(b3)を加えて、高温、減圧下で重合反応を行う方法。

製法②：アミド形成性モノマーおよびジカルボン酸と(b2)および／または(b3)を同時に反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に、高温で加圧反応させることによって中間体として(b1)を生成させ、その後減圧下で(b1)と、(b2)および／または(b3)との重合反応を行う方法。

【0017】また、上記の重合反応には、通常、公知のエステル化触媒が使用される。該触媒としては、三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒、テトラブチルジルコネートなどのジルコニウム系触媒、酢酸亜鉛などの酢酸金属塩系触媒などが挙げられる。これらの使用量は、(b1)と、(b2)および／または(b3)の合計重量に対して通常0.1～5重量%である。

【0018】(B)の還元粘度(η_{sp}/C 、 $C=0.5$ 重量% m-クレゾール溶液、25℃)は特に制限はないが、通常0.5～4.0、好ましくは0.6～3.0である。還元粘度が0.5未満では耐熱性が悪く、4.0を超えると成形性が低下する。

【0019】本発明の樹脂組成物中の(B)の量は、通常3～40重量%、好ましくは5～30重量%である。

(B)の量が3重量%未満では帯電防止性が不十分であり、40重量%を超えると機械的強度が低下することがある。

【0020】本発明においてポリエステル系樹脂及び／またはポリアセタール樹脂(C)としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル；ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペート等の脂肪族ポリエステル；ポリアセタール(ホモポリマー、コポリマー)等が挙げられる。これらのうち好ましいものはポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリアセタールである。

【0021】(C)のDSC(示差走査熱量測定)から求めた融解ピーク温度(融点)は通常140～270℃、好ましくは150～260℃、特に好ましくは160～240℃である。融点が140℃未満ではポリエーテルエステルアミド(B)が樹脂成形物表面に出にくくなるため帯電防止性が低下し、270℃を超えると混練が困難となる場合がある。

【0022】(C)の固有粘度 $[\eta]$ (ポリアセタール樹脂の場合；パラクロロフェノール0.5%溶液中、60℃、ポリエステル系樹脂の場合；オルトクロロフェノール0.5%溶液中、25℃)は特に制限はないが、通常0.1～4である。

【0023】本発明の樹脂組成物中の(C)の量は、通常1～20重量%、好ましくは3～15重量%である。

(C)の量が1重量%未満では帯電防止性が不十分となり、20重量%を超えると成形性が低下する。

【0024】本発明における変性低分子量ポリオレフィン(D)は、下記(D1)～(D3)から選ばれる一種以上である。

(D1)；数平均分子量800～25,000であり、酸価5～150の変性低分子量ポリオレフィン。

(D2)；数平均分子量800～25,000であり、水酸基価5～150の変性低分子量ポリオレフィン。

(D3)；(D1)の一部または全部がポリオキシアルキレン化合物でエステル化されている数平均分子量1,000～28,000の変性低分子量ポリオレフィン。

【0025】(D1)は、プロピレンおよび／またはエチレンの重合または高分子量のポリプロピレンおよび／またはポリエチレンの熱減成法によって得られる数平均分子量700～20,000の低分子量ポリオレフィンに、 α 、 β -不飽和カルボン酸および／またはその無水物を必要により有機パーオキシドの存在下、溶液法または熔融法のいずれかの方法で反応させて変性することによって得ることができる。変性のしやすさから、熱減成法によって得られる低分子量ポリオレフィンが好ましい。熱減成法による低分子量ポリオレフィンは、例えば特開平3-62804号公報明細書に記載の方法により得ることができる。

【0026】また、変性に使用する α 、 β -不飽和カルボン酸および／またはその無水物としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸および無水シトラコン酸等が挙げられる。これらのうち好ましいものは(無水)マレイン酸である。変性時に使用するこれらの量は、低分子量ポリオレフィンの重量に基づき通常1～25重量%、好ましくは3～20重量%である。上記の方法によって得られる(D1)の数平均分子量は、通常800～25,000、好ましくは1,000～20,000である。数平均分子量が800未満では耐熱性が悪く、25,000を超えると相溶化剤としての効果が乏しくなり、樹脂組成物の機械特性が低下する。また(D1)の酸価は、通常5～150、好ましくは10～100である。酸価が5未満では相溶化剤としての効果が乏しく、150を超えると色相が悪化するため、樹脂組成物の着色の原因となる。

【0027】(D2)は、上記(D1)をアルカノールアミン等で2次変性することによって得ることができる。アルカノールアミンとしては、例えばモノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジエタノールアミンおよびジイソプロパノールアミンが挙げられる。これらのうち特に好ましいものはモノエタノールアミンである。(D1)の水酸基価は、通常5～150、好ましくは10～100である。水酸基価が5未満では水酸基を導入した効果が小さく、150を超えると色相が悪化するため、樹脂組成物の着色の原因となる。

【0028】(D3)は、前記(D1)の(無水)カルボン酸単位の一部または全部をポリオキシアルキレン化合物でエステル化することによって得ることができる。

エステル化に用いるポリオキシアルキレン化合物としては、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのような両末端に水酸基を有する化合物、上記水酸基をアミノ基またはエポキシ基に置き換えた化合物等が挙げられる。更に、アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール等)、フェノール類(フェノール、アルキルフェノール、ナフトール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール等)等の活性水素を有する化合物にアルキレンオキサイドが付加し、基本的に片末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物等が挙げられる。これらポリオキシアルキレン化合物の数平均分子量は、通常300~5,000である。エステル化率については特に限定はないが、(D1)の(無水)カルボン酸単位の10~100モル%がエステル化されていることが好ましい。(D3)の数平均分子量は、通常1,000~28,000、好ましくは1,200~25,000である。1,000未満では耐熱性が悪く、28,000を超えると相溶化剤としての効果が乏しくなる。

【0029】上記で例示した変性低分子量ポリオレフィン(D1)~(D3)は二種以上併用しても良い。なお分子中にカルボキシル基、水酸基およびポリオキシアルキレン基を全て有する変性低分子量ポリオレフィンを使用しても良い。

【0030】本発明の樹脂組成物中の(D)の量は、通常0.2~20重量%、好ましくは0.5~10重量%である。(D)の量が0.2重量%未満では相溶化剤としての効果が小さくなるため相分離の問題が起こり易く、20重量%を超えると機械的強度が低下する。

【0031】本発明の樹脂組成物は、公知の各種混合機を用いて前記(A)~(D)成分を混練することによって得ることができる。混合機としては例えば押し出し機、ブラベンダー、ニーダーおよびバンバリーミキサーなどが挙げられる。

【0032】混練時の各成分の添加順序については特に限定はないが、例えば、①(A)~(D)をブレンドし混練する方法、②少量の(A)と(B)~(D)をブレンド、混練した後、残りの(A)を混練する方法および③(B)~(D)をブレンド、混練した後、(A)を混練する方法が挙げられる。これらのうち②および③の方法はマスターバッチまたはマスターベレットと呼ばれる方法である。分散性が良く永久帯電防止性と機械的強度に優れた組成物が得られる点で、②の方法が本発明の樹脂組成物の製造法として特に好ましい。

【0033】マスターバッチを経由して本発明の組成物を得る方法としては、通常(A)0~50重量部、好ま

しくは5~20重量部と、(B)3~40重量部、(C)1~20重量部および(D)0.2~20重量部とをブレンド、混練し、マスターバッチとし、このマスターバッチとさらに(A)の残量とをブレンド、混練する方法が例示できる。この方法は特に、大量の(A)中に少量の(B)~(D)を均一に分散させる利点があり、本発明の組成物は該マスターバッチを経由してなることが好ましい。

【0034】また、本発明の樹脂組成物中に、帯電防止性を更に向上させる目的で、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のハロゲン化物(E)を含有させてもよい。該(E)としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどを挙げることができる。これらのうち好ましいものは塩化ナトリウムおよび塩化カリウムである。

【0035】(E)を使用する場合の使用量は、(B)に対して通常0.01~3重量%、好ましくは0.01~2重量%である。0.01重量%未満では効果が発現せず、3重量%を超えると樹脂表面に析出し樹脂の外観を損ねることがある。

【0036】(E)を添加する方法については特に限定はないが、組成物中への効果的な分散のさせ易さから、ポリエーテルエステルアミド(B)中に予め分散させておくことが好ましい。また、(B)中へ(E)を分散させる場合、(B)の重合時に(E)を添加し分散させる方法が特に好ましい。

【0037】本発明の樹脂組成物に非イオン性、アニオン性、カチオン性もしくは両性の界面活性剤(F)を含有させ、帯電防止性を一層向上させてもよい。非イオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ポリエチレンオキサイド、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットおよびソルビタンの脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等の多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸のアルカリ金属塩等のカルボン酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩等の硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類、高級アルコールリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩類などが挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類などが挙げられる。両性界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界

面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものはアニオン性界面活性剤であり、特に好ましいものはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩類である。

【0038】(F)の使用量は、(A)、(B)、(C)および(D)の合計重量に対して通常0.1~5重量%、好ましくは0.4~3重量%である。

【0039】(F)を添加する方法についても特に限定はないが、組成物中へ効果的に分散させるためには、

(A)中または(B)中に予め分散させておくことが好ましい。

【0040】また本発明の樹脂組成物には種々の用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、顔料、染料、充填剤、核剤、ガラス繊維、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。なお実施例および比較例に記載した成形品の物性評価は、以下の方法によって実施した。

(1) 衝撃強度 : ASTM D256 (ノッチ付、3.2mm厚)

(2) 曲げ弾性率 : ASTM D790

(3) 表面固有抵抗値: 射出成形した厚さ3mmの円盤試験片を用い、超絶縁計(アドバンテスト製)により20℃、湿度50%RHの雰囲気下で測定した。

(4) 相溶性 : 成形品を折り曲げ、その破断面を観察することによって評価した。

評価基準 ○;良好、×;相溶性悪く、層状剥離。

【0042】[ポリエーテルエステルアミドの製造]

製造例1

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」(酸化防止剤、チバガイキ社製)0.3部および水7部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱撹拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価100のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキシド付加物225部、酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。このポリマーをベルト上にストランド状で取り出し、ベレタイズする事によってポリエーテルエステルアミドを得た。このものの還元粘度(η_{sp}/C , m-クレゾール溶媒、25℃、C

=0.5重量%、以下同様)は2.10であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-1]と略記する。

【0043】製造例2

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム105部、アジピン酸17.1部、「イルガノックス1010」0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱撹拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価110のポリアミドオリゴマーを117部得た。次に数平均分子量1,500のポリオキシエチレングリコール175部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例1と同様な操作を行い、ポリエーテルエステルアミドを得た。このものの還元粘度は2.30であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-2]と略記する。

【0044】製造例3

3Lステンレス製オートクレーブに、ε-カプロラクタム83.5部、テレフタル酸16.5部、「イルガノックス1010」0.3部および水6部を仕込み、窒素置換後、220℃で加圧密閉下4時間加熱撹拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価112のポリアミドオリゴマー96部を得た。次に数平均分子量2,000のビスフェノールAエチレンオキシド付加物192部および酢酸ジルコニル0.5部を加え、245℃、1mmHg以下の減圧下の条件で5時間重合し、粘稠なポリマーを得た。以下、製造例1と同様な操作を行い、ポリエーテルエステルアミドを得た。このものの還元粘度は2.10であった。このポリエーテルエステルアミドを以下[B-3]と略記する。

【0045】[変性低分子量ポリオレフィンの製造]

製造例4

熱減成法で得られた数平均分子量12,000、密度0.89の低分子量ポリプロピレン95部と無水マレイン酸5部を窒素下180℃で溶融し、ついでこれにジクミルパーオキシド1.5部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行った後、溶剤を留去して酸変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの酸価は25.7、数平均分子量は15,000であった。この変性物を以下[D-1]と略記する。

【0046】製造例5

製造例3で得られた[D-1]95部をキシレン100部に窒素下120℃で溶解し、ついでこれにモノエタノールアミン5部を15分かけて滴下し、その後1時間反応を行った後、溶剤および未反応のモノエタノールアミンを留去して水酸基を有する変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの水酸基価は25.2であり、数平均分子量は16,000であった。この変性物を以下

【D-2】と略記する。

【0047】製造例6

製造例3で得られた【D-1】95部とラウリルアルコールのエチレンオキサイド24モル付加物50部を窒素下180℃で熔融し、ついで10mmHgの減圧下5時間エステル化反応を行って、目的としたポリオキシアルキレン変性低分子量ポリプロピレンを得た。このものの水酸基価は0.5であり、数平均分子量は18,000であった。またNMRによる分析から、エステル化反応が定量的に行えていることを確認した。この変性物を以下【D-3】と略記する。

【0048】製造例7

熱減成法で得られた数平均分子量3,000、密度0.93の低分子量ポリエチレン38部と無水マレイン酸2部とキシレン60部を窒素下140℃、キシレン環流下*

*で溶解し、ついでこれにジターシャリーブチルパーオキサイド0.3部を溶かしたキシレン50%溶液を15分かけて滴下し、その後2時間反応を行った後、溶剤を留去して酸変性低分子量ポリエチレンを得た。このものの酸価は28.0、数平均分子量は3,800であった。この変性物を以下【D-4】と略記する。

【0049】【マスターバッチの調製】

製造例8

表1に示す割合の(A)～(D)各成分をヘンシェルミキサーにて3分間ブレンドした後、ベント付き2軸押出機にて、240℃、100rpm、滞留時間5分の条件で熔融混練しマスターバッチ(M-1)～(M-3)を得た。

【0050】

【表1】

	数値は組成物中の各成分の割合(%)			
	(A)	(B)	(C)	(D)
マスターバッチ	ポリオレフィン系樹脂	ポリエーテルエステルアミド	ポリエステル系樹脂/ポリオレフィン系樹脂	変性低分子量ポリオレフィン
(M-1)	[A-1] 20	[B-1] 50	[C-1] 25	[D-1] 5
(M-2)	—	[B-1] 62.5	[C-1] 31.25	[D-2] 6.25
(M-3)	[A-2] 20	[B-2] 50	[C-1] 25	[D-4] 5
(M-4)	[A-1] 20	[B-3] 50	[C-1] 25	[D-1] 5

(注)

【A-1】；ポリプロピレン〔商品名 ウベポリプロJ 609、宇部興産(株)製〕

【A-2】；ポリエチレン〔商品名 スタフレンE750(C)、日本石油化学(株)製〕

【C-1】；ポリブチレンテレフタレート〔商品名 ジュラネックス2000、ポリプラスチックス(株)製〕

【0051】実施例1～5

マスターバッチ(M-1)～(M-4)、表2に示すポリオレフィン系樹脂(A)およびアルカリ金属(E)を製造例7と同様の条件でブレンド、混練し本発明の組成物を得た。マスターバッチを経由した本発明の樹脂組成物の組成および各成分の最終割合を表2に示す。

【0052】

【表2】

13

14

マスター	数値はマスターが経由した樹脂			
バッチ	組成物中の各成分の最終割合 (%)			

数値は樹脂100部	(A)	(B)	(C)	(D)
中の使用	ポリレフィン	ポリエーテル	ポリエステル系	変性低分子
量 (部)	系樹脂	エステルアミド	樹脂/ポリセーラル樹脂	子量ポリレフィン

(M-1)	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]
(20)	(84)	(10)	(5)	(1)
(M-1)	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]
(40)	(68)	(20)	(10)	(2)
(M-2)	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-2]
(16)	(84)	(10)	(5)	(1)
(M-3)	[A-2]	[B-2]	[C-1]	[D-4]
(40)	(70)	(20)	(10)	(2)
(M-4)	[A-1]	[B-3]	[C-1]	[D-1]
(20)	(84)	(10)	(5)	(1)

【0053】実施例6～12、比較例1～4

20 成物を得た。

表3に示す割合の(A)～(D)を、製造例7と同様の
条件でブレンド、混練し本発明の組成物および比較の組

【0054】

【表3】

15

16

数値は組成物中の各成分の割合 (%)				
(A)	(B)	(C)	(D)	(E)

ポリオレフィン系樹脂	ポリエステル系樹脂	変性低分子ポリオレフィン	金属塩	
------------	-----------	--------------	-----	--

実施例6	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]	-
	(84)	(10)	(5)	(1)	
実施例7	[A-2]	[B-2]	[C-1]	[D-4]	-
	(68)	(20)	(10)	(2)	
実施例8	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-1]	-
	(68)	(20)	(10)	(2)	
実施例9	[A-1]	[B-2]	[C-1]	[D-2]	[E-1]
	(84)	(10)	(5)	(1)	(0.5)
実施例10	[A-1]	[B-1]	[C-1]	[D-3]	-
	(84)	(10)	(5)	(1)	
実施例11	[A-2]	[B-1]	[C-2]	[D-4]	-
	(60)	(28)	(10)	(2)	
実施例12	[A-2]	[B-1]	[C-2]	[D-4]	-
	(84)	(10)	(5)	(1)	
比較例1	[A-1]	[B-1]	-	-	-
	(97)	(3)			
比較例2	[A-1]	[B-1]	-	-	-
	(80)	(20)			
比較例3	[A-1]	[B-1]	[C-1]	-	-
	(70)	(20)	(10)		
比較例4	[A-2]	[B-2]	-	[D-4]	-
	(88)	(10)		(2)	

(注)

[C-2] : ポリアセタール〔商品名 ジュラコンM90 ポリプラスチック(株)製〕

[E-1] : 塩化カリウム (ポリエーテルエステルアミド製造時に添加)

* 1) : 金属塩 (E) の割合は (B) の重量に対する割合 (%) である。

【0055】性能試験

本発明の組成物および比較の組成物を射出成形機を用い、シリンダー温度240℃、金型温度50℃で試験片を作成し、樹脂物性および帯電防止性を評価した。その

30 結果を表4に示す。なお、帯電防止性の評価は、試験片を下記に示す処理およびコンディショニングを行い表面固有抵抗値を測定することによって行った。

(a) 成形後、試験片をそのまま20℃、湿度50%RH雰囲気下に24時間放置。

(b) 成形後、試験片を洗剤 (ママレモン; ライオン(株)製) 水溶液で洗浄処理し、次いでイオン交換水で充分洗ったのち、表面の水分を乾燥除去してから20℃、湿度50%RH雰囲気下に24時間放置。

【0056】

〔表4〕

物性評価結果

	物性評価結果				
	衝撃強度	曲げ弾性率	表面固有抵抗値		相溶性
	Kg·fcm/cm ²	Kg·f/cm ²	水洗未処理 Ω	水洗処理後 Ω	
実施例 1	15	13,000	3×10 ¹¹	5×10 ¹¹	○
実施例 2	18	13,500	8×10 ¹⁰	7×10 ¹⁰	○
実施例 3	15	13,000	2×10 ¹¹	2×10 ¹¹	○
実施例 4	8	12,000	9×10 ¹⁰	9×10 ¹⁰	○
実施例 5	15	13,000	4×10 ¹¹	5×10 ¹¹	○
実施例 6	13	12,000	5×10 ¹¹	7×10 ¹¹	○
実施例 7	6	11,500	7×10 ¹¹	8×10 ¹¹	○
実施例 8	13	12,500	1×10 ¹¹	1×10 ¹¹	○
実施例 9	12	12,000	5×10 ¹⁰	4×10 ¹⁰	○
実施例 10	12	12,500	1×10 ¹¹	2×10 ¹¹	○
実施例 11	7	12,000	2×10 ¹¹	3×10 ¹¹	○
実施例 12	14	12,000	7×10 ¹¹	7×10 ¹¹	○
比較例 1	10	11,500	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	×
比較例 2	8	9,000	2×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	×
比較例 3	10	10,000	1×10 ¹¹	2×10 ¹¹	×
比較例 4	5	11,000	3×10 ¹⁰	3×10 ¹⁰	○

【0057】表4から明らかなように本発明の樹脂組成物は、比較例1および2に比較し永久帯電防止性に優れ、比較例2、3および4に比較し機械的特性に優れている。すなわち、従来達し得なかった優れた永久帯電防止性と機械的特性とを併せ有するポリオレフィン系樹脂組成物である。特にマスターバッチを経由してなる組成物（実施例1～5）は、それに対応するマスターバッチを経由しない組成物（実施例6、7、8、10および12）の性能より優れている。これは、少量成分が均一に分散し性能発現に寄与していることを示している。ま

た、金属塩を添加することにより特に優れた性能（永久帯電防止性）を発揮している。

【0058】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、従来の技術では達し得なかった優れた永久帯電防止性を有し、かつ機械的特性および成形性にも優れる。上記効果を奏することから、本発明の樹脂組成物は、家電・OA機器用のハウジング製品、各種プラスチック容器、自動車部品等の帯電防止性を必要とする各種成形材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 77/12

L Q S

L Q T

// C 0 8 J 5/00

C E S

7310-4F